

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-125487

(43)Date of publication of application : 01.11.1976

(51)Int.Cl. C08F218/00
C08F220/14
C08F 2/48
C08F 2/54
// G02B 1/04

(21)Application number : 50-035376

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 26.03.1975

(72)Inventor : KAETSU ISAO
OKUBO HIROSHI
YOSHII FUMIO

(54) APROCESS FOR PRODUCING TRANSPARENT PLASTIC SHAPED ARTICLES**(57)Abstract:**

PURPOSE: A process for producing transparent plastic shaped articles with improved surface hardness,etc.by cast polymerizing methyl methacrylate and diethylene glycol bis(allyl carbonate) under the light or ionizing radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



特 許 願 (3)

(2,000円) (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)



昭和50年3月26日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称 ^{トウメイ}透明プラスチック^{セイケイタイ}成形体^{セイキョウ}の製法^{セイ}

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発 明 者 ^{タカサキ シナエ エチコウ}
住 所 群馬県高崎市並榎町170番1号
氏 名 高 嘉 悦 ^{エフ イサオ} (他2名)

4. 特 許 出 願 人
住 所 東京都港区新橋一丁目1番13号
氏 名 ⁽⁴⁰⁹⁾日本原子力研究所
代 表 者 ^{ミナモト カツ} 宗 像 英 二 ^{エフ イサオ}

5. 代 理 人
住 所 東京都港区西新橋2丁目18番1号
氏 名 弁理士 7119 松 井 政 広 (他2名)

6. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 (2) 図 面 ^{なし} 2 通 (3) 願 書 副 本 1 通 (4) 委 任 状 1 通

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

透明プラスチック成形体の製法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

第 1 項

メタクリル酸メチルおよび/またはそのプレポリマー30～80重量部、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネートおよび/またはそのプレポリマー70～20重量部、これらの総量に対して0.5～5重量部のラジカル重合触媒を混合して、注形重合用容器に注入し、室温以下-50℃以上の温度において、光もしくは電離性放射線を照射して注形重合物となし、これをさらに80℃以上に加熱して重合を完結させることを特徴とする透明プラスチック成形体の製法。

第 2 項

メタクリル酸メチル30～80重量部、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート70～20重量部、これらの総量に対して0.5～5

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-125487

④公開日 昭51.(1976)11. 1

②特願昭 50-35376

②出願日 昭50.(1975)3. 26

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

7253 45	7342 45	6952 23
7455 45	7342 45	6952 23
7342 45	7253 45	

⑤2日本分類

26(3)C161
26(3)C162.1
26(3)A16
26(3)A22
26(3)A23
26(3)C211
136 G21
104 A23
103 C71

⑤1 Int.Cl²

C08F218/00
C08F220/14
C08F 2/48
C08F 2/54
G02B 1/04

重量部のラジカル重合触媒および前記単量体総量の40重量部を超えない量のメタクリル酸メチル、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート以外の重合性単量体から選ばれた一種、もしくは二種以上の単量体のおよび/またはそのプレポリマー混合物を、注形重合用容器に注入し、室温以下-50℃以上の温度において、光もしくは電離性放射線を照射して、注形重合物となし、これを80℃以上に加熱して重合を完結させることを特徴とする透明プラスチック成形体の製法。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明は、透明性、耐熱性、表面硬度、耐衝撃性などのすぐれた透明プラスチック注形重合物を、注型重合によつて効率よく、欠陥なく製造する方法に関するものである。

透明プラスチック材料は、その軽量性、良好な加工性、耐衝撃性などの特徴によつて、一部の用途において無機ガラスにかきかわつて普及しつつあることは周知の通りである。今日、実用に供せ

られている透明プラスチック材料として代表的なものにポリメタクリル酸メチルがあり、このものは透明性、美麗な外観が特にすぐれ、また耐候性、耐衝撃性などにおいても良好な性能を有している上、安価であるため、いわゆる有機ガラスとして最もよく普及しているものの一つである。しかしながらポリメタクリル酸メチルには、反面、表面硬度、および耐熱性、耐薬品性などにおいて不十分である欠点がある。

この点においてポリメタクリル酸メチルよりすぐれているものにジエチレングリコールビスアクリルカーボネートの重合体があつて、ポリメタクリル酸メチルでは満足できないいくつかの用途に使用せられている。しかしながら、このジエチレングリコールビスアクリルカーボネート重合体は、耐候性、可撓性、などいくつかの物性においてポリメタクリル酸メチルに遜色がある上、高価である欠点がある。

このような観点から透明プラスチック材料として、多数の性質にわたつて水準以上の性能を兼備

したものをうる方法としては、メタクリル酸メチルとジエチレングリコールビスアクリルカーボネートを適当な範囲で混合して重合させることによつて共重合せしめる方法が考えられ、そして、このような共重合物は、ポリメタクリル酸メチルとジエチレングリコールビスアクリルカーボネート重合物の長所を与えられ、欠点を改良された理想的な有機ガラス材料となると考えられる。

一方、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート重合体は加工性に乏しく、注形重合によつて注形製品をうる外ないのであるが、従来の注形重合方法は、単量体に触媒を添加して加熱するのであるが、歪や気泡などの欠陥のない重合物を得るためには、40~50℃、60℃、80℃などいくつかの重合温度に分けて時間をかけて重合する必要がある、そのため重合時間として少くとも24時間以上を要する。さらにこのような注形重合の所要時間は製品の厚みの増加とともに急激に増加し、数百時間、数十日を要する場合すらあつた。このように注形重合の所要時間が長く効率に

劣ることが、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート重合物がすぐれた性能を有するにもかかわらず、有機ガラスとして広い用途に普及させてゆく場合の最大の障害となつていた。

このような欠点はジエチレングリコールビスアクリルカーボネートとメタクリル酸メチルの共重合物を製品として製造する場合にもそのまゝ当てはまるのであつて、このような共重合物が、種々の物性のバランスのとれた理想的な有機ガラスとなると考えられるにもかかわらず、その実用化を妨げられてきた。これを克服してこの新規な材料の実用化と普及をはかるには、注形重合方法を改良して注形重合の所要時間を短縮し効率化する外はない。

本発明は、メタクリル酸メチル—ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート混合物の改良された新しい注形重合法を提供するものである。すなわち、本発明の方法は、メタクリル酸メチルおよび/またはそのプレポリマー30~80重量部、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネートお

よび/またはそのプレポリマー70~20重量部、およびラジカル重合触媒単量体総量に対し0.5~5重量部を照合し、これを注形重合用容器に注入して室温以下-50℃以上の温度において光もしくは電離性放射線を照射して重合させたのち、少くとも80℃以上の温度に加熱して重合を完結させることからなる。

本発明の別法として、前記単量体混合物にそれから単量体総量に対して40重量部を超えない量の前記単量体以外の第3の重合性単量を加えて、生成重合物の性質を改良することができる。これら第3の単量体の例は、スチレン、 α メチルスチレン、ビニルトリエン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸フェニル、ポリエチ

レングリコールモノメタクリレート、ヘキサジオールモノメタクリレート、ブタンジオールモノメタクリレート、ペンタンジオールモノメタクリレート、プロパンジオールモノメタクリレート、2エチルアミノエチルメタクリレート、アセトキシエチルメタクリレート、などのメタクリル酸モノエステル、エチレンジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールブタントリメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ア

リル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸フェニル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ヘキサジオールモノアクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、ペンタンジオールモノアクリレート、プロパンジオールモノアクリレート、2エチルアミノエチルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、エチレンジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエチレングリコールジアクリレート、ヘキサエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールブタントリアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、クロルアクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、イタコン酸、クロトン酸、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、

酢酸ビニル、マレイン酸プロパルギル、フマル酸プロパルギル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノブロムメタクリロキシフオスフェート、トリブロムメタクリロキシフオスフェート、ジブロムメタクリロキシフオスフェート、ネオペンチルグリコールモノメタクリレート、ネオペンチルグリコールモノアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート。

ここに注形重合用容器とは、板状、レンズ状、円筒状、円柱状、角柱状、円錐状、球状その他用途に応じて設計された鋳型もしくは型枠であつて、材質は無機ガラス、プラスチック、金属など種々のものを含むものである。

本発明において使用される光とは、集光レンズ等により集光された自然光、高圧または低圧水銀灯からの可視紫外光線、レーザー光、フォトンフアクトリーからの強力光線、けい光体りん光体からの冷光などを含む。また本発明に用いる電離性放射線とは γ 線、 α 線、 β 線、電子線、エックス線、中性子線、原子炉または核分裂生成物などか

らの混合放射線などを含む。その使用する線量率範囲は $10^3 \sim 10^8$ レントゲン毎時、所要線量は $10^3 \sim 10^7$ レントゲンの範囲にある。

本発明に使用するラジカル重合触媒とは、重合性単量体のラジカル重合を開始することのできるラジカル開始剤ならびにかなるものを用いてもよいが、特に過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートなどの過酸化物が好適である。

本発明においては前述の混合物を室温以下-50℃以上の温度において光もしくは電離性放射線を照射することを第1の特徴とするが、従来の注形重合法においては、触媒のみにより重合を行うため、このような相対的に低い温度においては、注形重合を行うことができず、高温において重合を行わざるをえないため、そのままでは重合速度が大きく歪・気泡などの欠陥が生じやすく、欠陥のない注形重合物を製造しようとするれば、重合速度を落して、効率を低下させる外ないというジレンマがあつた。

光もしくは電離性放射線を照射して重合性単量体を重合させる研究は数多いが、これを本発明の特定の系に適用して注形重合を行い、注形重合上の著しい利点を得ることに利用した例はほとんどない。また本発明で使用するジエチレングリコールビスアリルカーボネートを単独で光もしくは放射線により照射してもほとんど全く重合しないためジエチレングリコールビスアリルカーボネートを含む単量体混合物に放射線などを照射して重合させることに関する報告文献は知られていない。

しかるに本発明らは本発明で使用する混合物に光または放射線を照射すれば少くとも80%以上の重合率まで速やかに注形重合を進めることができ、この段階の重合を室温以下-50℃以上の温度において行えば、大きい重合速度で欠陥のない注形重合物を効率的にうることができ、さらにこのものを80℃以上に加熱すれば容易に100%まで重合を完結することができると同時に、この加熱過程においては、ほとんど重合物に歪などを生成する恐れがなく、急速に加熱して重合を完結

略に達した重合物を加熱する場合は、放射線により生成して系中にトラップされていたラジカルが作用するとともに、添加されて系中に分散していたラジカル重合触媒が有効に作用して重合を容易に完結させるものと考えられる。

本発明において効率的に注形重合を行つて物性のすぐれた欠陥のない注形重合物をうる効果は、上述のように本発明の諸成分を重合に先立つて予め混合し、次に室温以下-50℃以上で光もしくは放射線を照射し、次に加熱を行うという順序を追つて初めて達成されるものであり、そのうちのいずれを欠いても本発明の効果を期待することはできない。すなわち、本発明の混合物に光もしくは電離性放射線を照射するのみでは、重合を完結した注形重合物をうることができず、従つて耐熱性、耐薬品性表面硬度などの物性のすぐれた製品を得ることができないし、また光もしくは電離性放射線を照射せず、これを単に加熱して重合させるのみでは、欠陥のない製品を効率よく製造することは不可能である。

特開昭51-125487 (4)

させることができ、プロセス全体として注形重合に要する時間が著しく短縮されることを見出した。

このように好都合に注型重合が行われる理由は、光もしくは電離性放射線を使用する場合開始反応の活性化エネルギーが極めて小さく、室温以下の温度においても容易に重合が開始されると同時に、室温以下の相対的低温においては、系の粘度が増加して重合速度を速める一方、重合に伴う容積収縮が小さくなるため、大きい速度で重合させても重合固化の際に分子配向などによる残留応力が生じにくく、歪が入りにくいととも、重合熱による昇温があつても重合温度が低いと相対的に低い温度にしか到達しないため、モノマーの気化などによる気泡生成の恐れが少いことによる。

またジエチレングリコールビスアリルカーボネートが単独では放射線照射により重合しないにもかかわらず、メチルメタクリレートとの共存下においては、重合の成長連鎖の中に入つて共重合体を形成する確率が大きく大きな反応性をもつに至るものと考えられる。また歪生成の恐れのない段

本発明のごとく、光および電離性放射線の照射と加熱とを順次に双方とも行うことによつて、ポリメタクリル酸メチルの欠点を改良した耐熱性、耐薬品性、表面硬度、耐衝撃性などのすぐれた透明プラスチックを、歪、気泡などの欠陥のないし効率的経済的に短時間で注形重合させることができる。

以下に実施例を示す。

なお本発明の方法において使用されるメタクリル酸メチルに対しては、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等は均等物と考えられる。

実施例 1

メチルメタクリレート30重量部、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート70重量部、ジイソプロピルゲルオキシジカーボネート1重量部(単量体合計に対して)を混合し、これを2枚の無機ガラス板とシリコンゴムパッキングより成る板状試料注形重合用の50cm×50cm×15mmの型枠内に注入し、-50℃においてコパルト60

より放射される γ 線を線量率毎時 5×10^4 レントゲンで2時間照射したところ、固形の注形重合物（重合率81%）がえられた。このものをさらに80℃で2時間加熱して、完全に重合し、光学的歪がほとんどなく気泡を含まない美麗な板状注形重合製品を得た。

比較のため、同じ混合物を室温で100時間以上放置しても重合物はえられず、また同じ混合物を45℃で加熱する時は、30時間で重合率75%の注形重合物がえられ、さらに80℃で2時間加熱することにより100%重合物が得られたがこのものは著しい光学的歪を有するものであつた。

一方ジエチレングリコールビスアリルカーボネートとジイソプロピルベルオキシジカーボネート1%を混合し45℃で加熱する時は、25時間で重合率90%に達し、これをさらに80℃で3時間加熱することにより100%重合物が得られたが、このものはかなりの光学的歪を有し気泡を含むものであつた。

またメチルメタクリレートとジイソプロピルベ

メタクリル酸メチル80重量部、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート20重量部。この両者に対してイソプロピルベルオキシジカーボネート0.5重量%を混合し、これを30cm×30cm×15mmの無機ガラス製型枠内に注入し、400Wの高圧水銀灯よりの最大エネルギー波長3600Åの光を、光源より10cmの距離において、室温で4時間照射したのち、90℃に2時間加熱したところ、光学歪も気泡も認められない美麗な板ガラス状注形重合物が得られた。

同じ混合物を光を照射しないで加熱するときは、50℃以上でのみ初めて重合が起り、しかも38時間50℃に加熱した時の重合率は65%にすぎなかつた。同じモノマー混合物に触媒としてベンゾイルベルオキシド0.5重量%を添加して、同じ型枠に注入して加熱するときは、60℃以上でのみ初めて重合が起るが、24時間加熱して89%の重合率を得たが、このものは著しい光学歪を有していた。

種々の重合条件において検討したが、同じ混合

特開昭51-125487 (5)
ルオキシジカーボネート1%を混合し、45℃で加熱する時は、43時間で25%の重合率しかえられなかつた。メチルメタクリレートとベンゾイルベルオキシド1%を混合し、60℃で加熱するときは、39時間で87%の重合率を有する注形重合物が得られたが、このものは著しい歪と気泡を生成していた。

本発明の方法で得られたメチルメタクリレート-ジエチレングリコールビスアリルカーボネート共重合物は、落砂試験（ASTM, D-673-44）後のヘイズ値（ASTM, D-1003-61）が26.6%であり、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体の耐摩耗性と同程度であり、またこのものはアセトン、ベンゼン、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、クロロホルム、四塩化炭素などほとんどの溶媒に不溶性であり、また200℃で加熱しても熱変形を起さず、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合物と同程度の耐溶剤性と耐熱性を有することが認められた。

実施例 2

物を同じ型枠で光もしくは電離性放射線の照射により室温以下で重合する場合を除いて、光学歪のない注形重合物を得ることは困難であつた。

型枠の寸法を30cm×30cm×10mmにするときは、同じ単量体混合物で触媒（ベンゾイルベルオキシド）量を0.1重量%は減少し60℃で46時間をかけて重合する時のみ、歪生成がわづかであつた。一方この寸法においては、光を照射する時、光源より5cmの距離において2.5時間照射して重合させた（重合率87%）ものにおいても光学歪が認められなかつた。

本実施例で本発明の方法を用いてえられた共重合物は落砂試験後のヘイズ値が29.8%であつてジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合物のヘイズ値（25.5%）とほとんど同程度であり、200℃において加熱によつて変形せず、ベンゼン、トルエン、アセトン、酢酸メチル、クロロホルムなど各種の溶剤に不溶性であり、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体と同様の耐熱性、耐溶剤性を示した。

実施例3

メタクリル酸メチル50重量部、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート50重量部、ステレン40重量部を混合し、これらの総量に対して0.5重量部のジイソプロピルパーオキシジカーボネートを添加しこれをカメラレンズ製造用のガラス製型枠(直径2cm)に注入してコバルト60より放射される γ 線を、線量率毎時 2×10^5 レントゲンで0℃において3時間照射したのち、100℃で1時間加熱して重合を完結させ、光学歪のない注形重合物を得た。

ステレン40重量部を含まないモノマー混合物を共重合させた場合の注形重合物の屈折率は1.495であり、ステレン40重量部を含む共重合体の屈折率は、1.522であつた。このため、ステレン40重量部を含む共重合体は、カメラ用プラスチックレンズとして使用する場合、収差が少く有利であることが判明した。

なおこの共重合物は、耐溶剤性、耐熱性、耐摩耗性等においてほとんどジエチレングリコールビ

も何らの変形を起さなかつた。また落砂試験後のヘイズ値は20.6であつた。またあらゆる溶剤に不溶性であつた。

また放射線を照射せず、触媒重合で注形重合させる場合少くとも60℃以上の加熱を要し、光学歪のない注形重合物をうることは困難であるとともに耐衝撃値、曲げ強度値などにおいても本発明の方法による共重合物に劣つていたことが見出された。

特許出願人 日本原子力研究所

代理人 弁理士 松井 政 広
(他2名)

特開昭51-125487 (6)

スアリルカーボネート重合体のそれと変りないことが認められ、また上記のようにわづか4時間で歪のない注形重合物がえられることが証明されたが、放射線を用いない場合は少くとも45℃以上の加熱を要し、触媒量を0.1%まで減少させて少くとも45時間加熱する必要があることが判明した。

実施例4

メタクリル酸メチル50重量部、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート50重量部、エチレングリコールジメタクリレート10重量部を混合し、これらの総量に対して0.5重量部のニブチルペルオキシドを添加し、これを金属製の円筒状注形重合物製造用金型に注入し、コバルト60より放射される γ 線を線量率毎時 1×10^5 レントゲンで-50℃において1時間照射したのち、120℃で20分加熱して重合を完結させ、光学歪のない注形重合物をえた。

このものは耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性において特にすぐれており、300℃において使用して

7. 前記以外の代理人、発明者、出願人

(1) 代理人

居 所 東京都港区西新橋2丁目18番1号
弁護士ビル2号館801号室

氏 名 弁理士 7334 菊 池 武

居 所 東京都港区西新橋2丁目18番1号
弁護士ビル2号館801号室

氏 名 弁理士 7218 福 島 茂

(2) 発 明 者

住 所 群馬県高崎市上佐野町1094

氏 名 オオクボ ヒロシ
大久保 浩

住 所 群馬県高崎市根小屋町2004番2号

氏 名 シノヰ フミオ
吉 井 文 男